

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090079 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/14, 10/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003811

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 871.0 11. April 2003 (11.04.2003) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schlosstrasse 68, 69168 Wiesloch (DE). POS-SELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstr. 7, 69120 Heidelberg (DE). FEHR, Erich, K. [DE/DE]; Espenauer Strasse 59, 34246 Vellmar (DE).

(74) Anwälte: REITSTÖTTER- KINZEBACH usw.; Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUEL COMPOSITION

(54) Bezeichnung: KRAFTSTOFFZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: Disclosed is a fuel composition containing a major quantity of gasoline having a maximum sulfur content of 150 ppm by weight, and a minor quantity of at least one gasoline additive having a detergent effect or a valve seat wear-inhibiting effect. Said gasoline additive comprises at least one hydrophobic hydrocarbon radical having an average molecular weight of 85 to 20,000, and at least one polar group. The fuel composition further contains at least one low alkanol at a moiety of about 5 to 75 percent by volume.

(57) Zusammenfassung: Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer grösseren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzirkung oder mit ventilsitzverschleisshemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, wobei die Kraftstoffzusammensetzung ausserdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.

WO 2004/090079 A1

Kraftstoffzusammensetzung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer größeren Menge einen speziellen Niedrigalkanol-haltigen Ottokraftstoff sowie in einer kleineren Menge ausgewählte Ottokraftstoffadditive.

10

Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

15

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

20

Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhal-
tung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet
werden (vgl. z.B.: M.Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J.
Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

25

Weiterhin taucht bei Ottomotoren älterer Bauart das Problem des Ventilsitzverschlei-
ßes beim Betreiben mit bleifreien Ottokraftstoffen auf. Hiergegen wurden ventilsitzver-
schleißhemmende Additive auf Basis von Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen
entwickelt.

30

Moderne Ottomotoren erfordern für einen störungsfreien Einsatz Kraftstoffe mit einem komplexen Eigenschaftsprofil, das nur in Kombination mit entsprechenden Ottokraft-
stoffadditiven gewährleistet werden kann. Derartige Ottokraftstoffe bestehen in der Regel aus einem komplexen Gemisch chemischer Verbindungen und sind durch physi-
kalische Größen charakterisiert. Das Zusammenspiel zwischen Ottokraftstoffen und entsprechen-
den Additiven ist aber bei den bekannten Kraftstoffzusammensetzungen hinsichtlich der reinigenden bzw. reinhaltenden und der ventilsitzverschleißhemmen-
den Wirkung noch verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine wirksamere Ottokraftstoff-Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzung zu finden. Insbesondere sollten wirksamere Additivformulierungen gefunden werden.

5 Demgemäß wurde eine Kraftstoffzusammensetzung gefunden, welche in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, enthält, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlen-
10 gemittelten Molekulargewicht (MN) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, und wobei die Kraftstoffzusammensetzung außerdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.

Die polare Gruppierung ist dabei ausgewählt unter:

15 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

(b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,

20 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

25 (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(f) Polyoxy-C2- bis C4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften
30 hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

(g) Carbonsäureestergruppen,

(h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und

35 (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen

Das erfindungsgemäß verwendete Niedrigalkanol ist vorzugsweise ein geradkettiges oder verzweigtes, gesättigtes C₁–C₆-Mono- oder Diol, insbesondere ein C₁–C₃-Mono-Alkanol, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, oder ein Gemisch von mehreren dieser Alkanole.

5

Der Alkanolgehalt beträgt, bezogen auf das Gesamtvolumen der Kraftstoffzusammensetzung maximal 75 Vol.-%, wie z. B. 5 bis 75 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 65 Vol.-%, insbesondere 20 bis 55 Vol.-%, wie z. B. 30 – 40 Vol.-% oder 40 – 50 Vol.-%.

10 Der Gehalt an weiteren Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

15 Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 40 Vol.-%, insbesondere maximal 38 Vol.-%. Bevorzugte Bereiche für den Aromatengehalt liegen bei 20 bis 42 Vol.-%, insbesondere bei 25 bis 40 Vol.-%.

20 Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 100 Gew.-ppm, insbesondere maximal 50 Gew.-ppm. Bevorzugte Bereiche für den Schwefelgehalt liegen bei 0,5 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere bei 1 bis 100 Gew.-ppm.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, vorzugsweise maximal 18 Vol.-%, insbesondere maximal 10 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den Olefingehalt liegen bei 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere bei 7 bis 18 Vol.-%.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-%, insbesondere maximal 0,9 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den Benzolgehalt liegen bei 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere bei 0,6 bis 0,9 Vol.-%.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,7 Gew.-%, vor allem von 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, auf.

35

Besonders bevorzugt wird ein Ottokraftstoff, welcher gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, eine Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und eine Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweist.

40

Obige Vol.-%-Angabe für Olefin-, Benzol-, Aromaten- und Sauerstoffgehalt sind jeweils bezogen auf das Volumen der mineralischen Ottokraftstoffkomponente, d. h. ohne Additive und ohne Alkanol.

5 Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 370C).

Die Research-Octan-Zahl ("ROZ") des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereich für die entsprechende Motor-Octan-Zahl ("MOZ") liegt bei 80 bis
10 90.

Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

15 Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den Ottokraftstoffadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlgemitteltes Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20 000, insbesondere von 113 bis 10 000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenyrest mit jeweils Mn = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis
20 2500, vor allem 750 bis 2250, in Betracht.

Als einzelne Ottokraftstoffadditive mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien die folgenden genannt.

25 Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der alpha - und beta-Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin
30 hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxyl-
35 verbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingun-
40 gen.

gen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

5

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

10

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

15

Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z.B. alpha,beta-Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z.B. alpha-Nitro-beta-hydroxypolyisobutan) dar.

25

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $Mn = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind.

30

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymeren von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und

5 können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₆₀-Alkanolen, 10 C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 15 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

20 Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw.- polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

25

30 Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 35 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin,

5 5 Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

10 10 Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kann darüber hinaus noch weitere 15 übliche Komponenten und Additive enthalten. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenzwirkung zu nennen, beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", und synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit Mn = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), 20 von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Solvent Naphtha, in Betracht. 25 Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie 30 Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbersteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes 35 zugesetzt.

Für die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kommen weiterhin insbesondere Kombinationen des beschriebenen Ottokraftstoffes mit einer Mischung aus Ottokraftstoffadditiven mit der polaren Gruppierung (f) und Korrosionsinhibitoren und/oder 40 Schmierfähigkeitsverbesserern auf Basis von Carbonsäuren oder Fettsäuren, welche

als monomere und/oder dimere Species vorliegen können, in Betracht. Typische Mischungen dieser Art enthalten Polyisobutlenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, Polyisobutlenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyetheraminen wie Tridecanol- 5 oder Isotridecanolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukten und alkanolgestartete Polyetheramine wie Tridecanol- oder Isotridecaolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukte in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, jeweils zusammen mit den genannten Korrosionsinhibitoren bzw. Schmierfähigkeitsverbesserern.

10 Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) sowie die sonstigen erwähnten Komponenten werden dem Ottokraftstoff zudosiert und entfalten dort ihre Wirkung. Die Komponenten bzw. Additive können dem Ottokraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat ("Additivpaket") zugegeben werden.

15 Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Ottokraftstoff üblicherweise in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 3000 Gew.-ppm, vor allem 10 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

20 Bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung lässt sich überraschenderweise mit deutlich weniger Detergents oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel die gleiche reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung erzielen wie bei vergleichbaren Kraftstoffzusammensetzungen ohne Niedrig-Alkanolzusatz. 25 Weiterhin resultiert bei Einsatz der gleichen Mengen an Detergents oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen überraschenderweise eine deutlich bessere reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung.

30 Weiterhin zeigt die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung zusätzlich dahingehend Vorteile, dass weniger Ablagerungen im Brennraum des Ottomotors gebildet werden und dass weniger Additiv über die Kraftstoffverdünnung in das Motorenöl eingetragen wird.

35 Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen

40 i) die Verwendung eines Niedrigalkanols in schwefelarmen Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Wirkung eines Additivs mit Detergentswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition;

- ii) ein Verfahren zur Verbesserung der Additiv-Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition in schwefelarmen Ottokraftstoffen, wobei man den Ottokraftstoff mit einer wirksamen
- 5 Menge eines Niedrigalkohols versetzt;
- iii) die Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und wenigstens einem Additiv mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition zur Verringerung von Brennraumablagerungen und/oder zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors.
- 10 iv) die Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und Additiv mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition als Ventilsitzverschleißhemmer für Ottokraftstoffe.

15 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

20 Als Ottokraftstoffadditiv wurde ein kommerzielles Additivpaket, umfassend 60 Gew.-% Detergensadditiv Polyisobutlenamin ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) und 32 Gew.-% Trägerol (Tridecanol veräthert mit 22 Einheiten Butylenoxid) eingesetzt.

25 Als Ottokraftstoffe wurden die in folgenden aufgeführten mit der entsprechend angegebenen Spezifikation eingesetzt, wobei OK 1 (Parameter siehe Tabelle 1) einen typischen handelsüblichen Kraftstoff darstellt.

Tabelle 1

| Spezifikation | OK 1 |
|--|----------|
| Aromatengehalt [Vol.-%] | 39,8 |
| Paraffingehalt [Vol.-%] | 47,7 |
| Olefingehalt [Vol.-%] | 12,5 |
| Schwefelgehalt [Gew.-ppm] | 35 |
| Dichte [15 °C] [kg/m ³] | 743,6 |
| Siedebeginn | 34,5 °C |
| 10 % Volumen | 50 °C |
| 50 % Volumen | 85 °C |
| 90 % Volumen | 150,5 °C |
| Siedeende | 189,0 °C |

5 OK 2 = OK 1 + 10 Vol.-% EtOH
 OK 3 = OK 1 + 50 Vol.-% EtOH

Herstellung der Kraftstoffzusammensetzungen

10 **Beispiel 1 (Vergleichsversuch)**

150 bzw. 200 mg Additivpaket, wurden in 1 kg OK 1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

15 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber OK 2 anstelle von OK 1 verwendet wurde.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

20 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber OK 3 anstelle von OK 1 verwendet wurde.

Anwendungstechnische Untersuchungen

Beispiel 4

25 Ottokraftstoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Einlasssystemsäuberkeit (IVD) sowie auf die Brennraumablagerungen (TCD) untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit ei-

nem Mercedes-Benz-Motor M102 E gemäß CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Die IVD-Werte für additivierte und nicht additivierte Kraftstoffe sind in folgender Tabelle 2 zusammengefaßt.

5 Weiterhin wurde in derselben Versuchsreihe die Menge der Brennraumablagerungen (TCD) für jeden der 4 Zylinder des Motors ermittelt. Der jeweilige Mittelwert ist ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Zur Bestimmung des TCD-Wertes wurde analog zur Vorschrift CEC F-20-A-98 verfahren.

Tabelle 2

10

| Kraftstoff | OK 1 | | | OK 2 | | | OK 3 | | |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Additivmenge [mg/kg] | 0 | 150 | 200 | 0 | 150 | 200 | 0 | 150 | 200 |
| IVD ¹⁾ [mg/Ventil] | 269 | 85 | 23 | 293 | 98 | 15 | 239 | 31 | 3 |
| TCD ²⁾ [mg/Zylinder] | 1778 | 1864 | 1807 | 1677 | 1668 | 1713 | 1056 | 1248 | 764 |

¹⁾ Intake Valve Deposits

²⁾ Total Combustion Deposits

15 Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, beobachtet man bei Zumischung größerer Mengen Ethanols (d. h. > 10 %) zum Ottokraftstoff eine überraschend geringe Ausbildung von Ventil- bzw. Verbrennungsraum-(Zylinder-)Ablagerungen.

Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (MN) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, und wobei die Kraftstoffzusammensetzung außerdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.
2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die polare Gruppierung ausgewählt ist unter:
 - (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
 - (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - (f) Polyoxy-C2- bis C4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
 - (g) Carbonsäureestergruppen,
 - (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
 - (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen.

3. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (a) Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000.
- 5 4. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (b) Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.
- 10 5. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (c) Umsetzungsprodukte von Polyisobuteneponiden, erhältlich aus überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen.
- 15 6. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (d) Copolymeren von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind.
- 20 7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (e) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters.
- 25 8. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (f) Polyether oder Polyetheramine, erhältlich durch Umsetzung von C_2 - C_{30} -Alkanolen, C_6 - C_{60} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe
- 30 9. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (g) Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langketigen Alkanolen oder Polyolen.
- 35 10. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (h) Derivate von Polyisobutylenebernsteinsäureanhydrid, erhältlich durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit

Mn = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten.

11. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (i) Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen.
12. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Olefingehalt von maximal 21 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
13. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
14. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
15. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
16. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 15, enthaltend die Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm.
17. Verwendung eines Niedrigalkanols in schwefelarmen Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1.
18. Verfahren zur Verbesserung der Additiv-Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 in schwefelarmen Ottokraftstoffen, wobei man den Ottokraftstoff mit einer wirksamen Menge eines Niedrigalkohols versetzt.
19. Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und wenigstens einem Additiv mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 zur Verringerung von Brennraumablagerungen und/oder zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors.

20. Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und Additiv mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 als Ventilsitzverschleißhemmer für Ottokraftstoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C10L1/14 C10L10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|---|-----------------------|
| P, X | WO 03/074637 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 12 September 2003 (2003-09-12) page 7, line 22 -page 11, line 13; claim 1 page 12, line 36 -page 13, line 27 | 1-16, 18-20 |
| X | WO 01/85874 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) page 4, line 13 - line 22 page 6, line 14 - line 42 page 7, line 17 -page 9, line 36 page 10, line 40 -page 11, line 21; claim 1 | 1-16, 18-20 |
| Y | ----- ----- | 17 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 June 2004

Date of mailing of the International search report

05/07/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003811

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1999-489048 XP002284918 & JP 11 209765 A (NAKATA Y), 3 August 1999 (1999-08-03) abstract</p> <p>---</p> | 1-20 |
| Y | <p>DD 140 359 A (BOCZEK ALFRED;DOESCHER LUTZ; SCHMIDT HARALD; WELKER JUERGEN) 27 February 1980 (1980-02-27) the whole document</p> <p>-----</p> | 1-20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003811

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|------------------|
| WO 03074637 | A | 12-09-2003 | DE | 10209830 A1 | 18-09-2003 |
| | | | WO | 03074637 A1 | 12-09-2003 |
| WO 0185874 | A | 15-11-2001 | DE | 10021936 A1 | 08-11-2001 |
| | | | AU | 6592501 A | 20-11-2001 |
| | | | BR | 0110543 A | 01-04-2003 |
| | | | CA | 2406762 A1 | 17-10-2002 |
| | | | CZ | 20023608 A3 | 18-06-2003 |
| | | | WO | 0185874 A2 | 15-11-2001 |
| | | | EP | 1278814 A2 | 29-01-2003 |
| | | | HU | 0301874 A2 | 28-08-2003 |
| | | | JP | 2003532783 T | 05-11-2003 |
| | | | NO | 20025285 A | 04-11-2002 |
| | | | SK | 15502002 A3 | 02-05-2003 |
| | | | US | 2003140552 A1 | 31-07-2003 |
| JP 11209765 | A | 03-08-1999 | | NONE | |
| DD 140359 | A | 27-02-1980 | DD | 140359 A1 | 27-02-1980 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003811

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L1/14 C10L10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| P, X | WO 03/074637 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 7, Zeile 22 -Seite 11, Zeile 13; Anspruch 1 Seite 12, Zeile 36 -Seite 13, Zeile 27 | 1-16, 18-20 |
| X | WO 01/85874 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) Seite 4, Zeile 13 - Zeile 22 Seite 6, Zeile 14 - Zeile 42 Seite 7, Zeile 17 -Seite 9, Zeile 36 Seite 10, Zeile 40 -Seite 11, Zeile 21; Anspruch 1 | 1-16, 18-20 |
| Y | ----- ----- | 17 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 17. Juni 2004 | 05/07/2004 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, S |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003811

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 199941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1999-489048 XP002284918 & JP 11 209765 A (NAKATA Y), 3. August 1999 (1999-08-03) Zusammenfassung ---- | 1-20 |
| Y | DD 140 359 A (BOCZEK ALFRED;DOESCHER LUTZ; SCHMIDT HARALD; WELKER JUERGEN) 27. Februar 1980 (1980-02-27) das ganze Dokument ----- | 1-20 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PT/EP2004/003811

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 03074637 | A | 12-09-2003 | DE | 10209830 A1 | 18-09-2003 |
| | | | WO | 03074637 A1 | 12-09-2003 |
| WO 0185874 | A | 15-11-2001 | DE | 10021936 A1 | 08-11-2001 |
| | | | AU | 6592501 A | 20-11-2001 |
| | | | BR | 0110543 A | 01-04-2003 |
| | | | CA | 2406762 A1 | 17-10-2002 |
| | | | CZ | 20023608 A3 | 18-06-2003 |
| | | | WO | 0185874 A2 | 15-11-2001 |
| | | | EP | 1278814 A2 | 29-01-2003 |
| | | | HU | 0301874 A2 | 28-08-2003 |
| | | | JP | 2003532783 T | 05-11-2003 |
| | | | NO | 20025285 A | 04-11-2002 |
| | | | SK | 15502002 A3 | 02-05-2003 |
| | | | US | 2003140552 A1 | 31-07-2003 |
| JP 11209765 | A | 03-08-1999 | KEINE | | |
| DD 140359 | A | 27-02-1980 | DD | 140359 A1 | 27-02-1980 |